

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

H01M 10/40

H01M 10/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01132663.8

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1347166A

[22] 申请日 2001.9.7 [21] 申请号 01132663.8

[30] 优先权

[32] 2000.9.28 [33] JP [31] 296074/00

[71] 申请人 东芝株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 関野正宏 佐藤麻子 藤原雅史
長谷部裕之

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

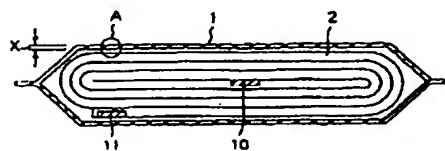
代理人 章鸣玉

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图页数 2 页

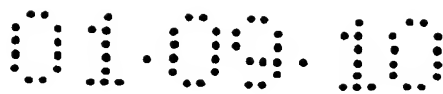
[54] 发明名称 非水电解质及非水电解质二次电池

[57] 摘要

本发明的非水电解质具有非水溶剂及溶解于前述非水溶剂的电解质,前述非水溶剂含有 20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂,以及乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪唑、咪唑、噻吩、碳酸儿茶酚酯及碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种非水电解质, 其特征在于, 具有
非水溶剂及溶解于前述非水溶剂的电解质,
- 5 前述非水溶剂含有 20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及由乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪唑、咪唑、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。
2. 一种非水电解质二次电池, 其特征在于, 具有
10 壁厚为 0.3mm 以下的外壳、
装在前述外壳内的正极、
装在前述外壳内的负极、
装在前述外壳内的包含含有碳酸乙烯酯及 γ -丁内酯的非水溶剂和溶解于前述非水溶剂的电解质的非水电解质,
- 15 前述非水电解质二次电池在 45℃的环境下进行满足下述(A)~(D)条件的充放电循环时, 第 100 次循环的容量维持率为第 1 次循环的放电容量的 85%以上,
(A)前述充电是以 1C 的电流进行 3 小时的 4.2V 的恒流恒压充电,
(B)前述放电是以 1C 的电流进行放电至 3.0V,
20 (C)前述充电后停止 10 分钟再进行前述放电,
(D)前述放电后停止 10 分钟再进行前述充电。
3. 如权利要求 2 所述的非水电解质二次电池, 其中前述混合溶剂中的前述碳酸乙烯酯的比例为 20 体积%以上、50 体积%以下, 而且前述混合溶剂中的前述 γ -丁内酯的比例为 40 体积以上、80 体积%以下。
- 25 4. 一种非水电解质二次电池, 其特征在于, 具有
壁厚为 0.3mm 以下的外壳、
装在前述外壳内的正极、
装在前述外壳内的负极、
装在前述外壳内的包含非水溶剂和溶解于前述非溶剂的电解质的非水电
30 解质, 前述非水溶剂含有(a)20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及(b)由乙烯化硫、碳

酸苯亚乙酯、2-甲基咪喃、咪喃、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第3溶剂。

5. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中前述非水电解质具有液体或凝胶形态。

5 6. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中前述第3溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例为5重量%以下。

7. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中使用前述碳酸苯亚乙酯、前述2-甲基咪喃、前述咪喃、前述噻吩、前述碳酸儿茶酚酯及碳酸丁二烯酯中选择的至少一种作为前述第3溶剂时，前述第3溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例为3重量%以下。

8. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中使用前述2-甲基咪喃、前述咪喃、前述噻吩及前述碳酸儿茶酚酯中选择的至少一种作为前述第3溶剂时，前述第3溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例为1.5重量%以下。

15 9. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中使用前述乙烯化硫作为前述第3溶剂时，前述第3溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例为2重量%以下。

10. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中前述第3溶剂为前述乙烯化硫、前述碳酸苯亚乙酯、前述碳酸儿茶酚酯及前述碳酸丁二烯酯中选择的至少一种。

20 11. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中前述电解质包含 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 中选择的至少一种锂盐。

12. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中前述负极包含吸放锂离子的碳质物质。

25 13. 如权利要求12所述的非水电解质二次电池，其中前述碳质物质包含中间相沥青系碳纤维。

14. 如权利要求4所述的非水电解质二次电池，其中前述外壳由包含树脂层的薄片、金属板或金属薄膜形成。

15. 一种非水电解质二次电池，其特征在于，具有
30 壁厚为0.3mm以下的外壳、
装在前述外壳内的正极、

· 装在前述外壳内的负极、

在前述正极与前述负极之间配置的含有包含非水溶剂的非水电解质及使前述非水电解质凝胶化的聚合物的非水电解质层，前述非水溶剂含有(a)20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积以下的γ-丁内酯构成的混合溶剂以及(b)由乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪喃、咪喃、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。

16. 如权利要求 15 所述的非水电解质二次电池，其中前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例为 5 重量%以下。

17. 如权利要求 15 所述的非水电解质二次电池，其中使用前述碳酸苯亚乙酯、前述 2-甲基咪喃、前述咪喃、前述噻吩、前述碳酸儿茶酚酯及前述碳酸丁二烯酯中选择的至少一种作为前述第 3 溶剂时，前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例为 3 重量%以下。

18. 如权利要求 15 所述的非水电解质二次电池，其中使用前述 2-甲基咪喃、前述咪喃、前述噻吩及前述碳酸儿茶酚酯中选择的至少一种作为前述第 3 溶剂时，前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例为 1.5 重量%以下。

19. 如权利要求 15 所述的非水电解质二次电池，其中使用前述乙烯化硫作为前述第 3 溶剂时，前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例为 2 重量%以下。

20. 如权利要求 15 所述的非水电解质二次电池，其中前述第 3 溶剂为前述乙烯化硫、前述碳酸儿茶酚酯、前述碳酸丁二烯酯及前述碳酸苯亚乙酯中选择的至少一种。

说明书

非水电解质及非水电解质二次电池

5 本申请以申请日为 2000 年 9 月 28 日的日本专利申请 No. 2000-296074 为基础，并要求享有其优先权，该申请的全部内容在此引为参考。

技术领域

本发明涉及非水电解质及非水电解质二次电池。

10

背景技术

目前，锂离子二次电池作为移动电话等便携式装置用的非水电解二次电池已经商品化。该电池的正极采用锂钴氧化物(LiCoO_2)，负极采用石墨质材料或碳质材料，采用溶解了锂盐的有机溶剂作为非水电解液，隔膜采用多孔膜。

15 前述电解液的溶剂采用低粘度及低沸点的非水溶剂。

然而，随着便携式装置厚度越来越薄，希望电池的厚度也要减薄。为此，必须要将装有正极、负极、隔膜及非水电解液的外壳的厚度减薄。但是，锂离子二次电池若采用厚度减薄的外壳，则一旦初充电时从负极产生气体，或在 60°C 以上的高温贮藏时，正极与非水电解液反应，发生非水电解液的氧化分解，从而产生气体，就会产生外壳膨胀变形的问题，外壳一旦膨胀，则电

20 池就装不进电子装置中，或者有导致电子装置误动作的危险。

特开平 4-14769 号公报中提出，采用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯及 γ -丁内酯构成的混合溶剂为主体、 γ -丁内酯的比例为整个溶剂的 10~50 体积%的电解液，通过这样来改善圆筒形非水电解液二次电池的低温放电特性。

25 另外，在特开平 11-97062 号公报中揭示，采用在 γ -丁内酯的比例为 100 体积%的溶剂中溶解氟硼酸锂(LiBF_4)作为非水电解液，通过这样抑制含有锂钴复合氧化物作为活性物质的正极发生氧化分解。

另外，在电化学学会第 67 次大会讲演摘要集(2000 年 3 月 28 日发行)的第 23 页上报告了一种锂离子聚合物二次电池，它具有的电解质是将碳酸乙烯酯与 γ -丁内酯以 2:3 体积比混合得到溶剂，在所得的溶剂中溶解作为电解质盐的 LiBF_4 或 LiPF_6 得到电解液，再将该电解液与多官能丙烯酸酯单体的混合液进

30

行聚合，通过化学交联得到聚合物凝胶电解质。

但是，前述三篇众所周知的文献所述的二次电池若在高温环境下使用，则由于负极与非水电解质反应，会产生非水电解质的还原分解，因此存在的问题是循环寿命不长。

5 再有，特开 2000-235868 号公开公报所揭示的非水电解液二次电池，是采用包含非水溶剂(nonaqueous solvent)及溶解于前述非水溶剂的锂盐的非水电解液(nonaqueous electrolyte)，在该公开公报中所揭示的前述非水溶剂是采用包含比整个非水溶剂的 50 体积%多而少于 95 体积%的 γ -丁内酯和碳酸乙烯酯以及选自碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、三氟丙烯、碳酸二乙酯、碳酸甲·乙酯和芳香族化合物中选择的至少一种所构成的第 3 溶剂的非水溶剂。

但是，二次电池具有包含前述组成的非水溶剂的非水电解液，其存在的问题是在高温环境下循环寿命不长。

发明内容

15 本发明目的在于提供能够提高高温下的充放电循环特性的非水电解质及非水电解质二次电池。

根据本发明的第 1 方面是提供非水电解质(nonaqueous electrolyte)，具有非水溶剂(nonaqueous solvent)及溶解于前述非水溶剂的电解质(solute)，前述非水溶剂含有 20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40
20 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及由乙烯化硫(ethylene sulfide)、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪唑、咪唑、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。

根据本发明的第二方面是提供非水电解质二次电池，具有壁厚为 0.3mm 以下的外壳(case)、

25 装在前述外壳内的正极(positive electrode)、
装在前述外壳内的负极(negative electrode)、

装在前述外壳内的包含含有碳酸乙烯酯及 γ -丁内酯的非水溶剂(nonaqueous solvent)和溶解于前述非水溶剂的电解质(solute)的非水电解质(nonaqueous electrolyte)，

30 前述非水电解质二次电池在 45℃的环境下进行满足下述(A)~(C)条件的充放电循环时，第 100 次循环的容量维持率为第 1 次循环的放电容量的 85%以

上,

(A) 前述充电是以 1C 的电流进行 3 小时的 4.2V 的恒流恒压充电,

(B) 前述放电是以 1C 的电流进行放电至 3.0V,

(C) 前述充电后停止 10 分钟再进行前述放电,

5 (D) 前述放电后停止 10 分钟再进行前述充电。

根据本发明的第 3 方面是提供非水电解质二次电池, 具有

壁厚为 0.3mm 以下的外壳(case)、

装在前述外壳内的正极(Positive electrode)、

装在前述外壳内的负极(negative electrode)、

10 装在前述外壳内的包含非水溶剂(nonaqueous solvent)和溶解于前述非水溶剂的电解质(solute)的非水电解质(nonaqueous electrolyte), 前述非水溶剂含有(a) 20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及(b)由乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪喃、咪喃、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种
15 溶剂构成的第 3 溶剂。

根据本发明的第 4 方面是提供非水电解质二次电池, 具有

壁厚为 0.3mm 以下的外壳(case)、

装在前述外壳内的正极(Positive electrode)、

装在前述外壳内的负极(Pogative electrode)、

20 在前述正极与前述负极之间配置的含有包含非水溶剂(nonaqueous solvent)的非水电解质(nonaqueous eletrolyte)及使前述非水电解质凝胶化的聚合物的非水电解质层, 前述非水溶剂含有(a)20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及(b)由乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪喃、咪喃、噻吩、碳酸儿茶酚酯
25 和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。

本发明另外的目的和优点将在后面的描述中阐述, 部分从该描述中明显化, 或从本发明的实践中知晓。通过后面指出的手段及其结合可认识或达到本发明的目的和优点。

30 附图说明

所附的图插入并构成说明书的一部分, 与上面所给的概述和下面实施例

的详细描述一起，起到解释本发明原理的作用。

图 1 所示为本发明第 1 非水电解质二次电池之一例即薄型锂离子二次电池的剖面图。

图 2 所示为图 1 中 A 部分的放大剖面图。

5 图 3 所示为实施例 7 的薄型非水电解质二次电池所用的非水电解液 ^1HMR 谱特性图。

具体实施方式

10 本发明的非水电解质二次电池具有壁厚为 0.3mm 以下的外壳、装在前述外壳内的电极组、以及与保持前述电极组同时具备的包含非水溶剂及溶解于前述非水溶剂的锂盐的非水电解质。

前述非水溶剂含有 (a) 20 体积%以上、5 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及

15 (b) 由乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪唑、咪唑、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。

20 作为前述非水电解质，可以采用例如以前述非水溶剂及前述锂盐为主体的液体非水电解质、含有前述非水溶剂及前述锂盐的非水电解质层、以及包含前述非水溶剂和前述锂盐和聚合物的凝胶状非水电解质等。另外，保持有凝胶状非水电解质的电极组可以这样制成，例如使隔膜浸透包含前述非水溶剂、前述锂盐及凝胶剂的浆料，然后将前述隔膜夹在正极与负极之间，从而制成电极组；或者将包含前述非水溶剂、前述锂盐及凝胶剂的浆料涂布在正极或负极上、再在该正负极之间夹入隔膜，从而制成电极组。作为前述凝胶剂，例如可以采用聚丙烯腈(PAN)，其中最好是液体非水电解质。采用液体非水电解质，由于可以提高离子传导率，因此能够减小正极与隔膜的交界面电
25 阻及负极与隔膜的交界面电阻。

下面说明本发明的二次电池具体例子(第 1 非水电解质二次电池及第 2 非水电解质二次电池)。

1. 第 1 非水电解质二次电池

30 该非水电解质二次电池具有壁厚为 0.3mm 以下的外壳、装在前述外壳内并在吸放锂离子的正极与负极间夹入隔膜的电极组、以及至少隔膜浸透的并含有前述非水溶剂和溶解于前述非水溶剂的电解质的液体非水电解质。



下面说明前述电极组、正极、负极、隔膜、非水电解质及外壳。

1) 电极组

该电极组最好是正极、负极及隔膜构成一体化。这样的电极组例如利用下面的(i)~(ii)中说明的方法制成。

5 (i) 将正极及负极在它们之间夹入隔膜后卷绕成扁平形状，或者将正极及负极在它们之间夹入隔膜，卷绕成涡旋状后沿径向压缩，或者将正极及负极在它们之间夹入隔膜后弯折一次以上。在得到的扁平状物体的层叠方向进行加热成形，通过这样使正极及负极所含的粘结剂热固化，使正极、负极及隔膜构成一体化，得到电极组。

10 前述加热成形可以将扁平状物体装入外壳后进行，也可以在装入外壳前进行。

进行加热成形的气氛最好是包括真空的减压气氛，或者是常压气氛。

成形可以利用压力成形或利用埋入成形模等方法进行。

15 前述加热成形的温度，比较理想的是在 $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 范围内，最好的范围是 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

前述加热成形的成形压，比较理想的是在 $0.01\sim 35\text{kg}/\text{cm}^2$ 范围内，更好的范围是 $8\sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ ，最好的范围是 $12\sim 25\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

20 (ii) 将正极及负极在它们之间夹入隔膜后卷绕成扁平形状，或者将正极及负极在它们之间夹入隔膜卷绕成涡旋状后沿径向压缩，或者将正极及负极在它们之间夹入隔膜后弯折一次以上。使得到的扁平状物体浸透具有粘结性的高分子溶液，然后加以真空干燥，通过这样使前述溶液中的溶剂蒸发。接着进行加热成形，通过这样使正极、负极及隔膜构成一体化，得到电极组。在这样的电极组中，由于正极及隔膜利用在它们的内部及交界面散布的具有粘结性的高分子而构成一体化，同时负极及隔膜利用在它们内部及交界面散布的具有粘结性的高分子而构成一体化，因此可以抑制二次电池的内阻，同时提高粘结强度。

25 前述加热成形可以将扁平状物体装入外壳后进行，也可以装入外壳前进行。

30 具有前述粘结性的高分子溶液可以通过将粘结性高分子溶解于有机溶剂中进行调制。

具有前述粘结性的高分子最好是能够在保持非水电解液的状态下维持高

粘结性的材料。再有，这样的高分子最好是锂离子传导性要高。具体来说，例如可以采用聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯酸酯(PMMA)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚氯乙烯(PVC)或聚环氧乙烷(PEO)等。特别是聚偏二氟乙烯为最好。聚偏二氟乙烯由于能够保持非水电解液，若含有非水电解液，则一部分产生凝胶化，因此能够更提高离子传导率。

前述溶剂的沸点希望在 200℃ 以下，更好的范围是 180℃ 以下。沸点的下限值比较理想是 50℃，更好的下限值为 100℃。

前述溶液中具有粘结性的高分子浓度比较理想的是 0.05~2.5 重量%范围，浓度的更好范围是 0.1~1.5 重量%。

在前述溶液中具有粘结性的高分子浓度是 0.05~2.5 重量%的情况下，前述溶液的注入量比较理想的是电池容量每 100mAh 为 0.1~2ml 范围。前述注入量的更好范围是电池容量每 100mAh 为 0.015~1ml。

前述真空干燥比较理想的是在 100℃ 以下进行，更好的真空干燥温度为 40~100℃。

前述电池所含的具有粘结性的高分子总量比较理想的是电池容量每 100mAh 为 0.1~6mg。具有粘结性的高分子总量更好的范围是电池容量每 100mAh 为 0.2~1mg。

2) 正极

该正极具有在集电体的单面或双面载有包含活性物质的正极层的结构。

前述正极层包含正极活性物质、粘结剂及导电剂。

作为前述活性物质，可以是各种氧化物，例如可以举出有二氧化锰、锂锰复合氧化物、含锂的镍氧化物、含锂的钴氧化物、含锂的镍钴氧化物、含锂的铁氧化物、含锂的钒氧化物、二氧化钛及二硫化钼等硫属化合物等。其中，若采用含锂的钴氧化物(例如 LiCoO_2)、含锂的镍钛氧化物(例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)或锂锰复合氧化物(例如 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2)，则能够得到高电压，因此比较理想。

作为前述导电剂，例如可以举出有乙炔黑、炭黑及石墨等。

前述粘结剂具有使集电体保持活性物质而且使活性物质之间连接的功能。作为前述粘结剂，例如可以采用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)及苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)等。

前述正极活性物质、导电剂及粘结剂的配合比例最好是正极活性物质 80~

95 重量%、导电剂 3~20 重量%及粘结剂 2~7 重量%的范围。

作为前述集电体，可以采用多孔结构的导电性基板或无孔的导电性基板。这些导电性基板例如可以用铝、不锈钢或镍形成。

5 其中，最好采用具有直径 3mm 以下的孔每 10cm² 存在一个以上比例的二维多孔结构的导电性基板。孔的直径最好在 0.1~1mm 范围。另外，孔的存在比例最好是每 10cm² 为 10~20 个范围。

前述具有直径 3mm 以下的孔每 10cm² 存在一个以上比例的二维多孔结构的导电性基板，其厚度比较理想的是在 15~100μm 范围内。厚度的更好范围是 30~80μm。

10 前述正极是这样制成的，即例如将导电剂及粘结剂与正极活性物质悬浮于适当溶剂，将该悬浮物涂布在集电体上，经干燥形成薄板状。

另外，在采用前述(ii)中说明的方法制成前述电极组时，前述正极还含有具有粘结性的高分子。

3) 负极

15 前述负极具有在集电体的单面或双面载有负极层的结构。

前述负极层包含吸放锂离子的碳物质及粘结剂。

20 作为前述碳物质可以举出有石墨、焦炭、碳纤维、球状碳等石墨质材料或碳质材料，以及对热固性树脂、各向同性沥青、中间相沥青、中间相沥青系碳纤维、中间相小球体等(特别是中间相沥青系碳纤维，能提高容量及充放电循环特性，比较理想)以 500~3000℃进行热处理而得到的石墨质材料或碳质材料等。其中，最好采用前述热处理温度在 2000℃以上而得到的具有(002)面的面间隔 d_{002} 在 0.34nm 以下的石墨结晶的石墨质材料。非水电解质二次电池具有包含这样的石墨质材料作为碳质材料的负极，能够大幅度提高电池容量及大电流放电特性。前述面间隔 d_{002} 在 0.336nm 以下则更好。

25 作为前述粘结剂，例如可以采用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)及羧甲基纤维素(CMC)等。

前述碳质物质及前述粘结剂的配合比例最好是碳质物质 80~98 重量%及粘结剂 2~20 重量%的范围。

30 作为前述集电体，可以采用多孔结构的导电性基板或无孔的导电性基板。这些导电性基板例如可以用铜、不锈钢或镍形成。



其中，最好采用具有直径 3mm 以下的孔每 10cm² 存在一个以上比例的二维多孔结构的导电性基板。孔的直径最好在 0.1~1mm 范围。另外，孔的存在比例最好是每 10cm² 为 10~20 个范围。

前述具有直径 3mm 以下的孔每 10cm² 存在一个以上比例的二维多孔结构的
5 导电性基板，其厚度最好在 10~50μm 范围。

前述负极是这样制成，例如将吸放锂离子的碳质物质及粘结剂在溶剂存在情况下进行研磨，将得到的悬浮物涂布在集电体上，干燥后以所希望的压力挤压 1 次或 2~5 次多次挤压。

另外，在采用前述 (ii) 中说明的方法制成前述电极组时，前述负极还含
10 有具有粘结性的高分子。

前述负极层除了包含前述吸放锂离子的碳物质以外，还可以包含锂、镁、锡、硅等金属或金属氧化物、金属硫化物或金属氮化物中选择的金属化合物以及锂合金。

作为前述金属氧化物，例如可以举出有锡氧化物、硅氧化物、锂钛氧化
15 物、铌氧化物及钨氧化物等。

作为前述金属硫化物，例如可以举出有锡硫化物及钛硫化物等。

作为前述金属氮化物，例如可以举出有锂钴氮化物、锂铁氮化物、锂锰氮化物等。

作为前述锂合金，例如可以举出有锂铝合金、锂锡合金、锂铅合金及锂
20 硅合金等。

4) 隔膜

该隔膜由多孔薄片形成。

作为前述多孔薄片，例如可以采用多孔薄膜或无纺布。前述多孔薄片最好由例如聚烯烃及纤维素中选择的至少一种材料制成。作为前述聚烯烃，例
25 如可以举出有聚乙烯及聚丙烯等。其中，由聚乙烯或聚丙烯或由两者构成的多孔薄膜，由于能够提高二次电池的安全性，因此比较理想。

前述多孔薄片的厚度比较理想的是在 30μm 以下，更好的范围是在 25μm 以下。另外，厚度的下限值比较理想的是 5μm，更好的下限值是 8μm。

前述多孔薄片在 120℃、1 小时的热收缩率比较理想的是在 20% 以下，前
30 述热收缩率在 15% 以下更好。

前述多孔薄片的多孔度比较理想的是在 30~60% 的范围内，多孔度更好的

范围为 35~50%。

前述多孔薄片的空气透过率以 600 秒/100cm³ 以下为佳。空气透过率表示 100cm³ 的空气透过多孔薄片所需要的时间(秒)。空气透过率的上限值以 500 秒/100cm³ 为佳。而空气透过率的下限值比较理想的是 50 秒/100cm³, 更好的下限

5 值为 80 秒/100cm³。

另外, 在采用前述(ii)中说明的方法制成前述电极组时, 前述隔膜还含有具有粘结性的高分子。

5) 液体非水电解质(非水电解液)

该液体非水电解质由溶解有电解质的非水溶剂构成。

10 前述非水溶剂含有 20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及由乙烯化硫(ES)、碳酸苯亚乙酯(phEC)、2-甲基咪唑(2Me-F)、咪唑(F)、噻吩(TIOP)、碳酸儿茶酚酯(CATC)和碳酸十二烯酯(VEC)中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。

下面对各溶剂进行说明。

15 a. γ -丁内酯(BL)

若 BL 相对于整个混合溶剂的比例不到 40 体积%, 则高温时容易产生气体。另外, 作为其它溶剂, 由于含有碳酸乙烯酯那样的环状碳酸酯, 因此若 BL 的比例不到 40 体积%, 则环状碳酸酯的比例相对过高, 溶剂粘度显著增加。其结果, 非水电解液的导电率及浸透性大幅度下降, 因此充放电循环特性及-20
20 °C附近的低温环境下的放电特性下降。另外, 若比例超过 80 体积%, 则由于负极与 BL 产生反应, 因此充放电循环特性下降。即若负极(例如包含吸放锂离子的碳质物质)与 BL 反应而产生非水电解液还原分解, 则负极表面形成阻碍充放电反应的被膜。结果负极中容易产生电流集中, 因此负极表面析出锂金属, 或者负极表面阻抗增加, 导致负极充放电效率降低, 充放电循环特性
25 下降。比较理想的比例是 35 体积%以上、75 体积%以下, 更好的比例是 55 体积%以上、75 体积%以下。

b. 碳酸乙烯酯(EC)

若 EC 相对于整个混合溶剂的比例不到 20 体积%, 则有保护膜难以覆盖负极表面的危险, 因此负极与 BL 进行反应, 就很难充分改善充放电循环特性。
30 另外, 若 EC 的比例超过 50 体积%, 则有非水电解液的粘度增加、离子传导率下降的危险, 因此很难充分改善充放电循环特性及低温放电特性。EC 比例的

比较理想的范围是 20 体积%以上、40 体积%以下，最好的范围是 20 体积%以上、35 体积%以下。

c. 第 3 溶剂

使用的第 3 溶剂种类可以是一种或两种以上。

5 前述第 3 溶剂能够使负极表面的保护膜致密、降低负极表面阻抗。前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例最好在 5 重量%以下。若前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例超过 5 重量%，则很难充分抑制高温环境下非水电解质的氧化分解，有外壳膨胀增大的危险。同时，在高温环境下可能得不到高放电容量。另外，前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例的下限值最好为 0.01 重量%。若前述第 3 溶剂的比例不到 0.01 重量%，则不能形成致密的负极表面的保护膜，高温环境下很难有比较长的寿命。

15 另外，前述第 3 溶剂在初充放电步骤中，从前述非水溶剂向前述负极表面移动，附着在前述负极表面。因而，进行了初充放电步骤的二次电池中存在的非水溶剂，其第 3 溶剂相对于整个非水溶剂的比例比二次电池装配前要减少。

特别是作为前述第 3 溶剂采用前述碳酸苯亚乙酯、前述 2-甲基咪喃、前述咪喃、前述噻吩、前述碳酸儿茶酚酯及前述碳酸丁二烯酯中选择的至少一种时，为了提高高温的放电容量及循环寿命，前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例最好在 3 重量%以下。这时，第 3 溶剂比例的下限值更希望为 20 0.01 重量%。

另外，在作为前述第 3 溶剂采用前述 2-甲基咪喃、前述咪喃、前述噻吩及前述碳酸儿茶酚酯中选择的至少一种时，为了提高高温的放电容量及循环寿命，前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例最好在 1.5 重量%以下。这时，第 3 溶剂比例的下限值更希望为 0.1 重量%。

25 另外，在作为前述第 3 溶剂使用前述乙烯化硫时，为了提高高温的放电容量及循环寿命，前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例，比较理想的是在 2 重量%以下，更好是在 1 重量%以下。比较理想的范围是 0.05 重量%以上、2 重量%以下，最好的范围是 0.1 重量%以上、1 重量%以下。

30 另外，在作为前述第 3 溶剂使用前述碳酸苯亚乙酯及碳酸丁二烯酯中选择的至少一种时，为了提高高温的放电容量及循环寿命，前述第 3 溶剂相对于整个前述非水溶剂的比例以 3 重量%以下为宜。比较理想的范围是 0.2 重量

%以上、3重量%以下，最好的范围是0.3重量%以上、3重量%以下。

前述第3溶剂中，最好使用乙烯化硫、碳酸儿茶酚酯、碳酸丁二烯酯、碳酸苯亚乙酯、由于使用乙烯化硫、碳酸儿茶酚酯、碳酸丁二烯酯、碳酸苯亚乙酯中选择的一种以上的溶剂作为第3溶剂，能够提高二次电池在常温下的循环寿命。特别是使用碳酸儿茶酚酯、碳酸丁二烯酯、碳酸苯亚乙酯中选择的一种以上的溶剂作为第3溶剂，能够提高二次电池在常温下的循环寿命，同时能够减少高温贮藏时及初充电时的气体发生量。

前述电解质最好使用锂盐。作为这样的锂盐，例如可以列举过氯酸锂(LiClO_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷化锂(LiAsF_6)、三氟偏磺酸锂(LiCF_3SO_3)、双三氟甲基磺酰亚氨基锂 $[(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)]$ 及 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等。使用的电解质种类可以是一种或两种以上。其中最好用 LiPF_6 或 LiBF_4 。最好的锂盐是 LiBF_4 。另外，若使用 $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)$ 及 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 中的至少一种构成的亚氨基盐和 LiBF_4 及 LiPF_6 中至少一种所成盐的混合盐，则更能够提高高温下的循环寿命。

前述锂盐相对于前述非水溶剂的溶解量，比较理想的是0.5~2.5摩尔/升，最好的范围是1~2.5摩尔/升。

前述液体非水电解质的量每电池单位容量100mAh比较理想的是0.25~0.7g。液体非水电解质的量的最好范围是0.3~0.55g/100mAh。

6) 外壳

该外壳的厚度(壁厚)在0.3mm以下。前述外壳可以用含树脂层的薄片、金属板及金属薄膜等形成。这里所谓外壳的厚度(壁厚)表示前述薄片或前述金属薄膜等薄膜材料及前述金属板的厚度的意思。

前述薄片所含的树脂层例如可以由聚乙烯或聚丙烯等形成。作为前述薄片最好采用由金属层与前述金属层两面所配置的保护层形成一体化的薄片。前述金属层起到隔离水分的作用。前述金属层例如可以列举铝、不锈钢、铁、铜及镍等。其中，最好采用重量轻、隔离水分能力强的铝。前述金属层可以由一种金属形成，也可以将两种以上的金属层构成一体化而形成。前述两个保护层中，与外部接触的保护层起到防止前述金属层损伤的作用。该外部保护层由一种树脂层或两种以上树脂层形成。另外，内部保护层起到防止前述金属层受非水电解液腐蚀的作用。该内部保护层由一种树脂层或两种以上树脂层形成。另外，在这样的内部保护层表面可以配置热可塑性树脂。

前述金属板及前述金属薄膜例如可以由铁、不锈钢及铝形成。

下面说明将前述外壳厚度(壁厚)规定在前述范围的理由。若厚度(壁厚)比 0.3mm 厚,则很难得到高的重量能量密度及体积能量密度。前述外壳厚度(壁厚)比较理想的是在 0.25mm 以下,更理想的范围是 0.15mm 以下,最好的范围是 0.12mm 以下。另外,若厚度(壁厚)比 0.05mm 薄,则容易变形或破损。因此,厚度(壁厚)的下限值最好为 0.05mm。

外壳厚度(壁厚)利用下述方法测量。即在外壳除封接部分以外的区域任选相互隔开 1cm 以上的三点,测量各点的厚度,计算出平均值,将该值作为外壳的厚度。另外,在前述外壳表面附着异物(例如树脂)的情况下,要除去该异物之后进行厚度测量。例如,在前述外壳表面附着 PVdF 的情况下,用二甲基甲酰胺擦拭前述外壳表面、去掉 PVdF 之后,进行厚度测量。

最好在前述外壳表面的至少一部分形成粘结层,利用前述粘结层将前述电极组与前述外壳内表面粘结。若采用这样的结构,则能够将前述外壳与前述电极组表面固定,因此可以抑制电解液浸透在电极组与外壳之间。

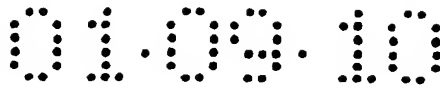
对前述二次电池最好在 15℃~80℃ 的温度条件下以 0.05℃ 以上、0.8℃ 以下的电流进行初充电。以该条件可以进行一个循环的充电,也可以进行两个循环以上的充电。另外,初充电前也可以在 15℃~80℃ 的温度条件下存放 1 小时~20 小时左右。

将前述初充电的温度规定在前述范围是由于以下的理由。若初充电温度不到 15℃,则由于液体非水电解质的粘度仍保持较高的状态,因此很难使正极、负极及隔膜均匀浸透液体非水电解质,内部阻抗增加,而且活性物质利用率下降。另外,若初充电温度超过 80℃,则正极及负极所含的粘合剂劣化。比较理想的温度是 15~60℃,更好是 20~60℃。

由于使初充电的充电电流在 0.05~0.8C 的范围。因此可以适当使得因充电而导致的正极及负极的膨胀放慢,所以能够使液体非水电解质均匀浸透正极及负极。

通过具有这样的步骤,能够使液体非水电解质均匀浸透电极及隔膜的间隙,因此能够减少二次电池的内部阻抗。结果由于能够使活性物质的利用率增大,因此能够增大实际的电池容量。另外,能够提高电池的充放电循环特性及大电流放电特性。

下面参照图 1 及图 2 详细说明本发明的第 1 非水电解质二次电池之一例



即薄型锂离子二次电池。

图 1 所示为本发明的第 1 非水电解质二次电池之一例即薄型锂离子二次电池的剖面图，图 2 所示为图 1 中的 A 部分的放大剖面图。

如图 1 所示，在壁厚 X 为 0.3mm 以下的外壳 1 内，装有电极组 2。前述电极组 2 具有由正极、隔膜及负极构成的层叠物卷绕成扁平形状的结构。前述层叠物如图 2 所示，（从图的下侧起）依次层叠隔膜 3、具有正极层 4 与正极集电体 5 与正极层 4 的正极 6、隔膜 3、具有负极层 7 与负极集电体 8 与负极层 7 的负极 9、隔膜 3、具有正极层 4 与正极集电体 5 与正极层 4 的正极 6、隔膜 3 以及具有负极层 7 与负极集电体 8 的负极 9 而构成。前述电极组 2 的前述负极集电体 8 位于最外层。带状正极引线 10 的一端与前述电极组 2 的前述正极集电体 5 连接，而另一端从前述外壳 1 伸出。另一方面，带状负极引线 11 的一端与前述电极组 2 的前述负极集电体 8 连接，而另一端从前述外壳 1 伸出。

下面说明本发明的第 2 非水电解质二次电池。

该非水电解质二次电池具有壁厚为 0.3mm 以下的外壳及装在前述外壳内的电极组。前述电极组具有吸放锂离子的正极、吸放锂离子的负极、以及配置在前述正极与前述负极之间的包含非水溶剂及溶解于前述非水溶剂的电解质的非水电解质层。

前述非水溶剂含有 20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及由乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪唑、咪唑、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。

前述外壳、正极及负极采用与前述第 1 非水电解质二次电池中所述相同的外壳、正极及负极。

在前述非水电解质层中，不仅浸透由前述非水溶剂及前述锂盐构成的非水溶液，而且包含前述非水溶液作为构成前述非水电解质层的一个成分。

前述非水电解质层例如采用下述方法制成。首先，将聚合物、非水溶剂及锂盐混合而调制的糊浆成膜，然后使其干燥。将得到的非水电解质层前体夹在正极与负极之间，制成电极组。将溶解了锂盐的非水溶剂（液体非水电解质）浸透该电极组后，在减压下使前述前体塑化，通过这样得到前述非水电解质层。在利用这样的方法得到的电极组中，前述液体非水电解质几乎不渗出

在前述电极组表面。

前述聚合物最好具有热塑性。另外，前述聚合物最好具有使液体非水电解质凝胶化的功能。作为这样的聚合物可以采用例如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚丙烯腈(PAN)、聚环氧乙烷(PEO)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯酸酯(PMMA)及聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP)中的至少一种。

作为前述非水溶剂及前述电解质，可以举出与前述第1非水电解质二次电池中所述相同的非水溶剂及电解质。

对前述二次电池最好在15℃~80℃的温度条件下以0.05C以上、0.8C以下的电流进行初充电。以该条件可以进行一个循环的充电，也可以进行两个循环以上的充电。另外，初充电前也可以在15℃~80℃的温度条件下存放1小时~20小时左右。

以上说明的本发明非水电解质二次电池具有壁厚为0.3mm以下的外壳、装在前述外壳内的正极、装在前述外壳内的负极、以及装在前述外壳内的含有非水溶剂及溶解于前述非水溶剂的电解质的非水电解质。

前述非水溶剂含有20体积%以上、50体积%以下的碳酸乙烯酯及40体积%以上、80体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及由乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪唑、咪唑、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第3溶剂。

为了提高非水电解质二次电池的重量能量密度及体积能量密度，必须使外壳的壁厚在0.3mm以下。但是，壁厚在0.3mm以下的外壳存在的问题是，容易因外壳内产生的气体而膨胀。

通过使 γ -丁内酯相对于整个前述混合溶剂的比例在40体积%以上、80体积%以下，能够抑制在高温条件下贮藏及初充电时由于正极活性物质与非水电解质反应而非水电解质产生氧化分解。结果由于能够减少气体发生量，因此能够抑制外壳膨胀。

另外，通过使碳酸乙烯酯相对于整个前述混合溶剂的比例在20体积%以上、50体积%以下而且含有前述第3溶剂，能够在负极表面形成致密的保护膜。结果，由于能够抑制在高温环境下由于负极与 γ -丁内酯反应而非水电解质产生还原分解，因此能够抑制负极表面阻抗上升，能够提高高温环境下的充放电循环寿命。

如上所述，根据本发明，能够实现力图提高重量能量密度及体积能量密



度、抑制高温贮藏时及初充电时的气体发生而且即使在高温环境下也有较长寿命的非水电解质二次电池。

5 本发明的非水解质二次电池具有壁厚为 0.3mm 以下的外壳、装在前述外壳内的吸放锂离子的正极、装在前述外壳内的吸放锂离子的负极、配置在前述外壳内的前述正极与前述负极之间的隔膜、以及至少浸透前述隔膜同时含有非水溶剂及溶解于前述非水溶剂的电解质的液体非水电解质。前述非水溶剂含有 20 体积%以上、50 体积%以下的碳酸乙烯酯及 40 体积以上、80 体积以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂和前述第 3 溶剂。

10 这样的二次电池，由于采用液体非水电解质，因此能够大幅度提高高温环境下的充放电循环寿命。

15 本发明的另外的非水电解质二次电池具有壁厚为 0.3mm 以下的外壳、装在前述外壳内的正极、装有前述外壳内的负极、以及装在前述外壳内的含有非水溶剂及溶解于前述非水溶剂的电解质的非水电解质。前述非水溶剂含有碳酸乙烯酯及 γ -丁内酯构成的混合溶液。这样的二次电池在 45℃的环境下进行满足下述(A)~(C)条件的充放电循环时，第 100 次循环的容量维持率为第 1 次循环的放电容量的 85%以上，

(A)前述充电是以 1C 的电流进行 3 小时 4.2V 的恒流恒压充电，

(B)前述放电是以 1C 的电流进行放电至 3.0V，

20 (C)从前述充电过渡到前述放电时及从前述放电过渡到前述充电时，设置 10 分钟的停止期间。

这里的所谓 1C 是表示以 1 小时使其放电标称容量(Ah)所需要的电流值的意思。

25 采用这样的二次电池，能够力图提高重量能量密度及体积能量密度，抑制高温贮藏时及初充电时的气体发生，而且即使在高温环境下也能够达到长寿命。

该二次电池可以这样制成，作为前述非水溶剂，例如使用含有 20 体积%以上、50 体积以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及由乙烯化硫、碳酸苯亚乙酯、2-甲基咪喃、咪喃、噻吩、碳酸儿茶酚酯和碳酸丁二烯酯中选择的至少一种溶剂构成的第 3 溶剂。

30 下面参照附图详细说明本发明的实施例。

(实施例 1)

〈正极制造〉

首先，加入乙炔黑 3 重量%、石墨 3 重量%、作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 3 重量%及作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 与锂钴氧化物 (Li_xCoO_2 ，式中 x 为 $0 < x \leq 1$) 粉末 91 重量%混合，调制成浆料。将该浆料涂布在厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝箔构成的集电体的两面，然后进行干燥及挤压，通过这样制成电极密度为 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、在集电体的两面载有正极层这样结构的正极。

〈负极制造〉

加入作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 7 重量%及作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 与作为碳质材料的以 3000°C 热处理的中间相沥青系碳纤维 (纤维直径为 $8\mu\text{m}$ ，平均纤维长为 $20\mu\text{m}$ ，平均面间隔 (d_{002}) 为 0.3360nm 粉末 93 重量%混合，调制成浆料。将前述浆料涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的铜箔构成的集电体的两面，然后进行干燥及挤压，通过这样制成电极密度为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、在集电体上载有负极层这样结构的负极。

〈隔膜〉

准备厚度为 $25\mu\text{m}$ 、 120°C 1 小时的热收缩为 20%、多孔度为 50%的聚乙烯多孔薄膜制成的隔膜。

〈非水电解液(液体非水电解质)调制〉

将碳酸乙烯酯 (EC) 与 γ -丁内酯 (BL) 按体积比例 (EC:BL) 为 33:67 混合，调制成混合溶剂。将得到的混合溶剂 99.5 重量%与乙烯化硫 (ES) 0.5 重量%混合，得到非水溶剂。将四氟硼酸锂 (LiBF_4) 溶解于该非水溶剂，使其浓度为 1.5 摩尔/升，调制成非水电解液。

〈电极组制造〉

将带状正极引线与前述正极集电体焊接，将带状负极引线与前述负极集电体焊接，然后将前述正极与前述负极在其间夹入隔膜后卷绕成涡旋状，再形成扁平形状，制成电极组。

将该电极组一面于 90°C 加热，一面以 $13\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力加压 25 秒钟，进行压力成形，使前述正极、前述负极及前述隔膜一体化。

将铝箔的两面用聚丙烯覆盖的厚度为 $100\mu\text{m}$ 的层压薄膜成形为袋状，将前述电极组装在该成形的袋中。

接着，对前述层压薄膜内的电极组进行 80°C 真空干燥 12 小时，这样去除前述电极组及前述层压薄膜所含的水分。

将前述非水电解液以每电池容量 1Ah 为 4.8g 的量注入前述层压薄膜内的电极组，组装成具有前述图 1 及图 2 所示结构的厚 3.6mm、宽 35mm、高 62mm、设计容量 520mAh 的薄型非水电解质二次电池。这里，本实施例所述设计容量指的是本发明所述的标称容量。

- 5 作为初充放电步骤，对该非水电解质二次电池进行以下的处理。首先，在 45℃ 高温环境下放置 2 小时后，在该环境下以 0.2C(104mA)进行 15 小时恒流恒压充电，达到 4.2V。然后，于 20℃ 连续放置 7 天。再在 20℃ 环境下以 0.2C 放电至 3.0V。这样制成非水电解质二次电池。

(实施例 2~25)

- 10 除了如下表 1~3 所示改变非水溶剂的组成之外，其它与前述实施例 1 相同，制成薄型非水电解质二次电池。

(比较例 1~9)

除了如下述表 4 所示改变非水溶剂的组成及锂盐之外，其它与实施例 1 相同，制成薄型非水电解质二次电池。

- 15 对于得到的实施例 1~25 及比较例 1~9 的二次电池，在 45℃ 环境下反复充放电循环过程，测量 100 次循环后的容量维持率及 100 次循环中的最大放电容量。将其结果一并记入如下表 1~4 中。该充放电循环试验的充电过程是以 1C 的电流(520mAh)进行恒流充电至 4.2V 后以 4.2V 进行恒压充电。恒流充电及恒压充电的总的充电时间为 3 小时。放电过程是以 1C 的电流(520mAh)进行放电至 3.0V。另外，充电过程后停止 10 分钟，然后进行放电过程，同时放电过程后停止 10 分钟，然后进行充电过程。100 次循环后的容量维持率是以第 1 次循环的放电容量为 100%时的第 100 次循环的放电容量来表示。
- 20

- 另外，对于实施例 1~25 及比较例 1~9 的二次电池，检查在高温环境下而且在充电状态下因贮藏而引起电池膨胀的情况。即在 20℃ 的环境下以 1C 的电流进行恒流充电至 4.2V 后，在相同温度环境下以 4.2V 进行恒压充电。恒流充电及恒压充电的总的充电时间为 3 小时，接着在 85℃ 的恒温槽中将电池放置 120 小时。然后，从恒温槽取出电池，将电池放置在 20℃ 的环境下 2 小时之后，测量其膨胀情况，将其结果一并记入如下表 1~4 中。
- 25

表 2

	非水溶剂	电解质	电解质浓度 (mol/L)	最大放电容量 (Ah)	容量维持率 (%)	膨胀 (%)
实施例 11	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 98 重量% 2 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.50	88	2
实施例 12	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 98 重量% 2 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.50	93	2
实施例 13	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 98 重量% 2 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.50	92	1
实施例 14	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 98 重量% 2 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	93	1
实施例 15	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 93 重量% 7 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.43	87	2
实施例 16	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 93 重量% 7 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.48	90	2
实施例 17	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 93 重量% 7 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	0.45	90	4
实施例 18	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 93 重量% 7 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.43	88	4
实施例 19	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 93 重量% 7 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.43	90	4
实施例 20	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 93 重量% 7 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.43	91	3
实施例 21	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 93 重量% 7 重量%2VEC	LiBF ₄	1.5	0.48	87	2

表 3

	非水溶剂	电解质	电解质 浓度 (mol/L)	最大放 电容量 (Ah)	容量 维持率 (%)	膨胀 (%)
实施例 22	EC, BL 混合溶剂(体积比 40:60)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.52	93	1
实施例 23	EC, BL 混合溶剂(体积比 25:75)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.52	92	1
实施例 24	EC, BL 混合溶剂(体积比 40:60)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	94	1
实施例 25	EC, BL 混合溶剂(体积比 25:75)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	93	2

表 4

	非水溶剂	电解质	电解质 浓度 (mol/L)	最大放 电容量 (Ah)	容量 维持率 (%)	膨胀 (%)
比较例 1	100 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.30	10	1
比较例 2	25 体积%EC, 50 体积%BL, 25 体积%MEC	LiBF ₄	1.5	0.30	20	100
比较例 3	75 体积%EC, 25 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.40	30	20
比较例 4	1 体积%EC, 99 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.35	10	10
比较例 5	25 体积%EC, 75 体积%MEC	LiPF ₆	1.5	0.52	0.1	50
比较例 6	33 体积%EC, 67 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	75	1
比较例 7	40 体积%EC, 60 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	75	1
比较例 8	25 体积%EC, 75 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	75	1
比较例 9	33 体积%EC, 66 体积%BL, 1 体积%VC	LiBF ₄	1.5	0.52	79	2

由表 1~表 4 可知, 实施例 1~25 的二次电池具有包含 20 体积以上、50 体积以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及前述第 3 溶剂的液体非水电解质, 能够得到高的放电容量, 45℃的第 100 次循环的容量维持率能够达到 85 以上, 而且高温贮藏时的膨胀也能够很小。

与此相比, 比较例 1~9 的二次电池在 45℃的第 100 次循环的容量维持率都不到 80%。

另外, 对于实施例 7 的二次电池, 在所述初充放电步骤后, 将电路开路 5 小时以上, 使电位充分稳定, 然后在 Ar 浓度为 99.9%以上而且露点在-50℃以下的手套箱(glove box)内分解, 取出电极组。将前述电极组装在离心管中, 加入二甲亚砜(DMSO)- d_6 后密封, 从所述手套箱内取出进行离心分离。然后在所述手套箱内, 从所述离心管采取前述电解液与前述 DMSO- d_6 的混合液。将前述混合溶剂装入 Φ 5mm 的 NMR 用试管约 0.5ml 左右, 进行 NMR 测量。前述 NMR 测量所用的装置是日本电子株式会社生产的 JNM-LA400WB, 观测核为 1H , 观测频率为 400MHz, 对于基准物质, 采用二甲亚砜(DMSO)- d_5 (2.5ppm)内标。测量温度为 25℃。在 1HNMR 谱中, 在 4.5ppm 附近观测到对应于 EC 的峰, 在 5.2、5.4 及 6ppm 附近观测到对应于 VEC 的峰, 确认在初充放电步骤后的实施例 7 的二次电池内存在的非水溶剂中含有 VEC。另外还求出前述 VEC 的 NMR 积分强度相对于前述 EC 的 NMR 积分强度之比, 知道 VEC 相对于整个非水溶剂的比例比二次电池组装前要减少。图 3 表示作为参考的实施例 7 所用非水电解液的 1HNMR 谱。

(实施例 26)

除了采用将厚度为 0.3mm 的铝薄片成形为厚 4mm、宽 34mm、高 58mm 的长方体盒作为外壳之外, 其它与前述实施例 1 说明的相同, 制成非水电解质二次电池。

(实施例 27~32)

除了如下述表 5 所示改变非水溶剂的组成之外, 其它与前述实施例 26 相同, 制成薄型非水电解质二次电池。

(比较例 10~18)

除了如下述表 6 所示改变非水溶剂的组成及锂盐之外, 其它与前述实施例 26 相同, 制成薄型非水电解质二次电池。

对于所得到的实施例 26~32 及比较例 10~18 的二次电池，以前述实施例 1 说明的同样条件，测量 45℃ 的 100 次循环后的容量维持率及 100 次循环中的最大放电容量。其结果一并记入如下表 5 及表 6 中。另外，测量以前述实施例 1 说明的同样条件贮藏后的膨胀情况，其结果一并记入如下表 5 及表 6 中。

表 5

	非水溶剂	电解质	电解质 浓度 (mol/L)	最大放 电容量 (Ah)	容量 维持率 (%)	膨胀 (%)
实施例 26	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.52	93	1
实施例 27	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.52	85	1
实施例 28	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量 2%Me-F	LiBF ₄	1.5	0.52	89	2
实施例 29	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.52	88	2
实施例 30	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.52	92	2
实施例 31	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.52	92	1
实施例 32	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	94	1

由表 5 及表 6 可知，实施例 26~32 的二次电池具有包含 20 体积以上、50 体积以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及前述第 3 溶剂的液体非水电解质，能够得到高的放电容量，45℃的第 100 次循环的容量维持率能够达到 85%以上，而且高温贮藏时的膨胀也能够很小。

与此相比，比较例 10~18 的二次电池在 45℃的第 100 次循环的容量维持率都不到 80%。

(实施例 33)

<非水电解质调制>

10 将作为使液体非水电解质凝胶化的聚合物的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HEP)溶解于四氢呋喃(THF)得到的溶液与前述实施例 1 说明的同样的非水电解液混合，通过这样调制成糊浆。将得到的糊浆涂布在基板上之后，使其干燥，得到薄膜。

<电极组制造>

15 将带状正极引线与前述实施例 1 说明相同的正极集电体焊接，将带状负极引线与前述实施例 1 说明相同的负极集电体焊接，然后将前述正极与前述负极在其间夹入前述薄膜后卷绕成涡旋状，再形成扁平形状，制成电极组。

将该电极组浸渍在与前述实施例 1 说明的同样的非水电解液中，在减压下使薄膜塑化，这样得到在正极与负极间夹入非水电解质层的电极组。

20 将铝箔的两面用聚丙烯覆盖的厚度为 100 μ m 的层压薄膜成形为袋状，将前述电极组装在该成形的袋中，组装成厚 3.6mm、宽 35mm、高 62mm、设计容量 420mAh 的薄型非水电解质二次电池。这里本实施例所说的设计容量指的是本发明所说的标称容量。

25 作为初充放电步骤，对该非水电解质二次电池进行以下的处理。首先，在 45℃高温环境下放置 2 小时后，在该环境下以 0.2C(84mA)进行 15 小时恒流恒压充电，达到 4.2V。然后，于 20℃连续放置 7 天。再在 20℃环境下以 0.2C 放电至 3.0V。这样制成非水电解质二次电池。

(实施例 34~39)

30 除了如下述表 7 所示改变非水溶剂的组成以外，其它与前述实施例 33 相同，制成薄型非水电解质二次电池。

(比较例 19~27)

除了如下述表 8 所示改变非水溶剂组成及锂盐以外，其它与前述实施例 33 相同，制成薄型非水电解质二次电池。

对于所得到的实施例 33~39 及比较例 19~27 的二次电池，将 1C 作为 420mA，以前述实施例 1 说明的同样条件，测量 45℃ 的 100 次循环后的容量维持率及 100 次循环中的最大放电容量。其结果一并记入如下表 7 及表 8 中。另外，测量以前述实施例 1 说明的同样条件贮藏后的膨胀情况，其结果一并记入如下表 7 及表 8 中。

表 7

	非水溶剂	电解质	电解质 浓度 (mol/L)	最大放 电容量 (Ah)	容量 维持率 (%)	膨胀 (%)
实施例 33	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.42	93	1
实施例 34	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.42	85	1
实施例 35	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	0.42	88	2
实施例 36	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.42	86	2
实施例 37	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.42	90	2
实施例 38	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.42	90	1
实施例 39	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.42	93	1

表 8

	非水溶剂	电解质	电解质 浓度 (mol/L)	最大放 电容量 (Ah)	容量 维持率 (%)	膨胀 (%)
比较例 19	100 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.2	10	1
比较例 20	25 体积%EC, 50 体积%BL, 25 体积%MEC	LiBF ₄	1.5	0.2	30	30
比较例 21	75 体积%EC, 25 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.3	15	8
比较例 22	1 体积%EC, 99 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.42	10	6
比较例 23	25 体积%EC, 75 体积%MEC	LiPF ₆	1.5	0.42	27	11
比较例 24	33 体积%EC, 67 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.42	70	3
比较例 25	40 体积%EC, 60 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.42	68	1
比较例 26	25 体积%EC, 75 体积%BL	LiBF ₄	1.5	0.4	68	5
比较例 27	33 体积%EC, 66 体积%BL, 1 体积%VC	LiBF ₄	1.5	0.42	75	1

由表 7 及表 8 可知, 实施例 33~39 的二次电池具有包含 20 体积以上、50 体积以下的碳酸乙烯酯及 40 体积%以上、80 体积%以下的 γ -丁内酯构成的混合溶剂以及前述第 3 溶剂的非水电解质层, 能够得到高的放电容量, 45℃的第 100 次循环的容量维持率能够达到 85%以上, 而且高温贮藏时的膨胀也能够很小。

5 与此相比, 比较例 19~26 的二次电池在 45℃的第 100 次循环的容量维持率都不到 80%。

另外, 对于实施例 1~7 的二次电池, 在 20℃的环境下反复进行充放电循环过程, 测量 100 次循环后的容量维持率及 100 次循环中的最大放电容量。其结果示于如下表 9 中。该充放电循环试验的充电过程是以 1C 的电流(520mAh) 10 进行恒流充电达到 4.2V 后, 以 4.2V 进行恒压充电。恒流充电及恒压充电的总的充电时间为 3 小时。放电过程是以 1C 的电流(520mAh)进行放电达到 3V。另外, 100 次循环后的容量维持率以第 1 次循环的放电容量作为 100%时的第 100 次循环的放电容量表示。

表 9

	非水溶剂	电解质	电解质 浓度 (mol/L)	最大放 电量 (Ah)	400 次循环后容量 维持率 (20℃) (%)
实施例 1	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.52	79
实施例 2	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.52	78
实施例 3	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	0.52	62
实施例 4	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.52	60
实施例 5	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.52	64
实施例 6	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.52	73
实施例 7	EC, BL 混合溶剂 (体积比 33:67) 99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	71

由表 9 可知, 实施例 1、2、6 及 7 的二次电池具有 ES、phES、CATC 及 VEC 中选择的溶剂, 与实施例 3~5 的二次电池相比, 常温下的充放电循环寿命长。

(实施例 40)

<非水电解质(液体非水电解质)调制>

5 将碳酸乙烯酯(EC)与 γ -丁内酯(BL)按体积比例(EC:BL)为 33:67 混合, 调制成混合溶剂。将得到的混合溶剂 99.5 重量%与乙烯化硫(ES)0.5 重量%混合, 得到非水溶剂。将作为第 1 电解质的四氟硼酸锂(LiBF_4)溶解于该非水溶剂, 使其浓度为 1.5 摩尔/升, 同时将作为第 2 电解质的 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 溶解于该非水溶剂, 使其浓度为 0.2 摩尔/升, 调制成非水电解液。

10 除了采用这样的非水电解液以外, 其它与前述实施例 1 相同, 制成薄型非水电解质二次电池。

(实施例 41~46)

除了采用下述表 10 所示组成的非水溶剂以外, 其它与前述实施例 40 相同, 制成薄型非水电解质二次电池。

15 对于所得到的实施例 40~46 的二次电池, 以前述实施例 1 说明的同样条件, 测量 45℃的 100 次循环后的容量维持率及 100 次循环中的最大放电容量。其结果一并记入下述表 10 中。另外, 测量以前述实施例 1 说明的同样条件贮藏后的膨胀情况, 其结果一并记入下述表 10 中。

表 10

	非水溶剂	第1 电解 质	第1 电解质 浓度 (mol/L)	第2 电解质	第2 电解质 浓度 (mol/L)	最大放 电容量 (Ah)	容量 维持 率 (%)	膨胀 (%)
实施例 40	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.2	0.52	96	1
实施例 41	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.2	0.52	89	1
实施例 42	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.2	0.52	91	2
实施例 43	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%F	LiBF ₄	1.5	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.2	0.52	90	2
实施例 44	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.2	0.52	94	2
实施例 45	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.2	0.52	95	1
实施例 46	EC, BL 混合溶剂(体积比 33:67)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.2	0.52	96	1

比较表 1 的实施例 1~7 的结果与表 10 的实施例 40~46 的结果可知, 若采用 LiBF_4 及 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 的混合盐作为电解质, 则与仅采用 LiBF_4 作为电解质的情况相比, 能够提高 45°C 那样高温下的 100 次循环后的容量维持率。

5 另外, 在前述实施例 1~46 的二次电池中, 是将第 3 溶剂的种类设为一种, 但也可以将第 3 溶剂的种类设为两种以上, 也能够抑制高温贮藏时的外壳膨胀, 同时提高高温下的充放电循环寿命。

根据上面详细叙述的本发明, 能够提供高温环境下能够提高循环寿命的非水电解质及非水电解质二次电池。

10 对于本领域技术人员来说, 其他优点和改进容易达到。因此, 本发明更广的方面并不限于本说明书的具体描述及所列的实施方案。可以进行各种改变而不背离所附权利要求限定的总的发明构思的精神或范围。

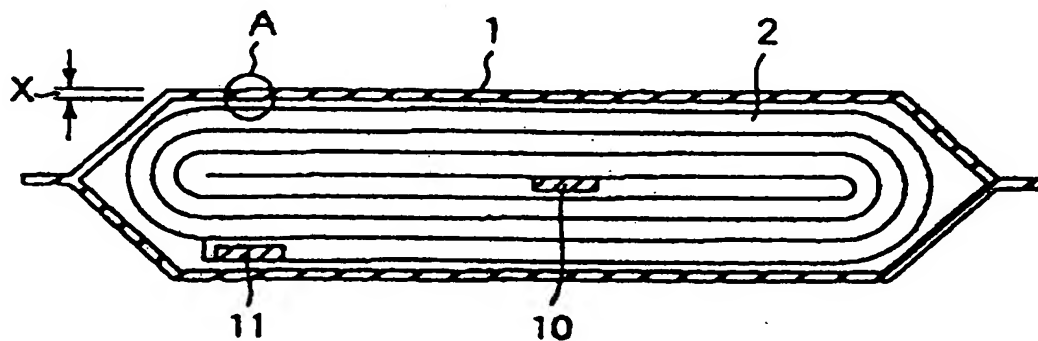


图 1

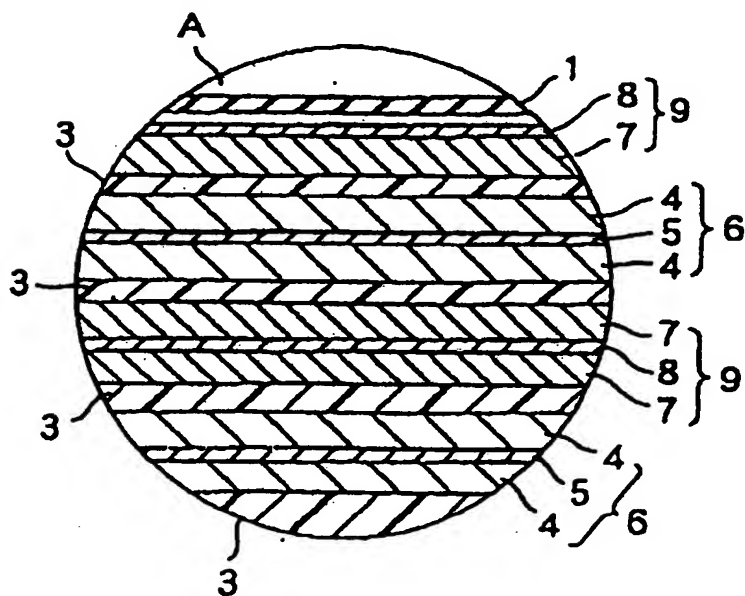


图 2

01.09.10

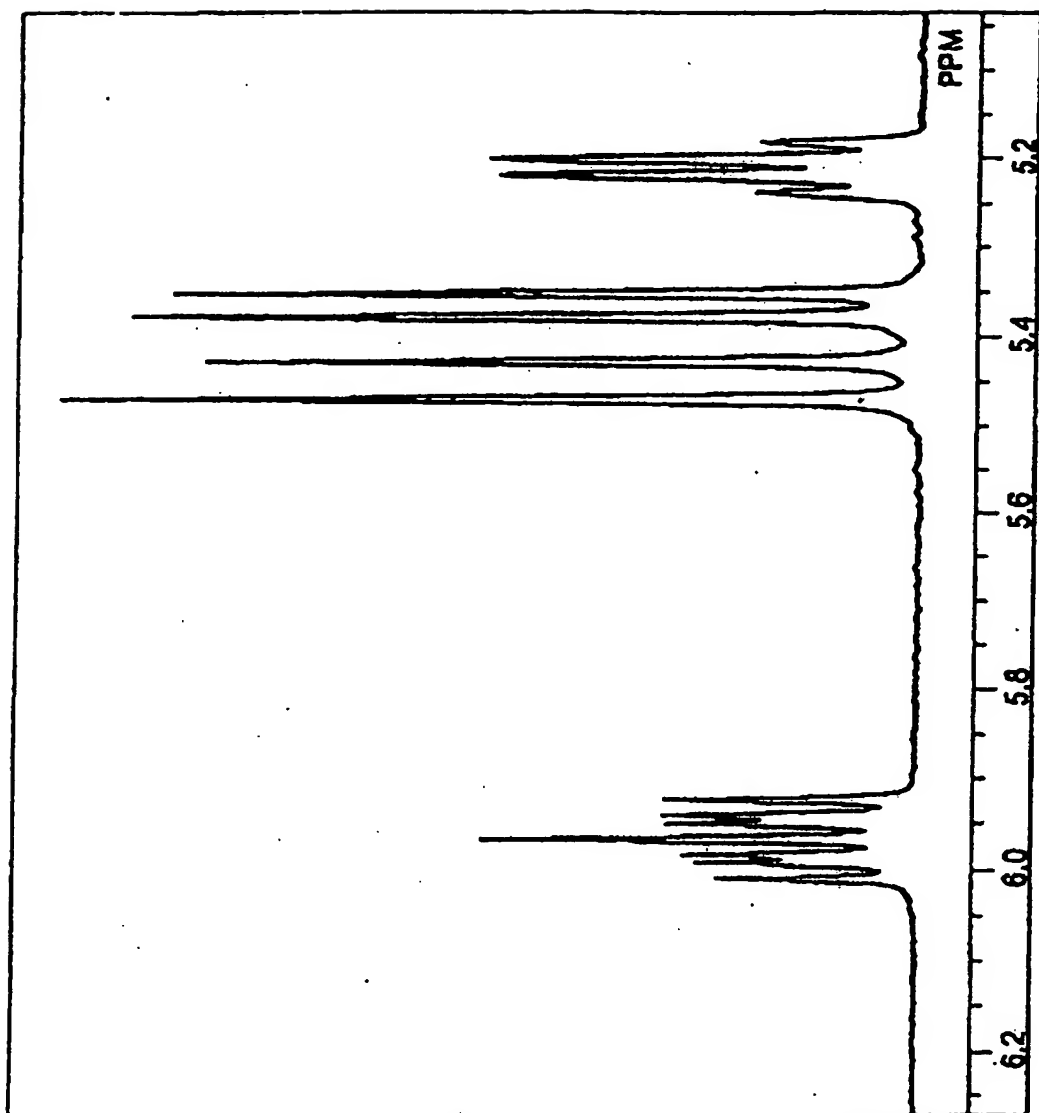


图 3